

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria a junta.

10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	476.886		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			10 ENE. 1979		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	78/01571		16 de Enero de 1.978		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	63	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ESTERES ETILICOS O ISOPROPILICOS DE ACIDOS CARBOXILICOS.

71	SOLICITANTE (S)
	RHONE-POULENC INDUSTRIES.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	22, Avenue Montaigne, 75 PARIS 8ème (Francia)

72	INVENTOR (ES)
	Max GRUFFAZ, Odile MICAELLI.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento -
para la preparación de ésteres. Más especialmente se refiere a
un procedimiento de preparación de ésteres de etilo ó isopropi-
lo, por reacción de un ácido carboxílico sobre la olefina cor-
respondiente.

Desde hace numerosos años, se sabe que los ácidos car-
boxílicos se adicionan sobre las olefinas, en presencia de cata-
lizadores ácidos. Si las ventajas de este método de síntesis de
ésteres, con respecto a los procedimientos convencionales, que
ponen de manifiesto en fase líquida alcoholes y catalizadores -
ácidos minerales, han sido reconocidas rápidamente, este método,
en particular en el caso en que se intente obtener ésteres de -
etilo, ha sido una curiosidad de laboratorio, en virtud de la -
falta de eficacia de los catalizadores ácidos, empleados hasta
entonces.

En efecto, de los trabajos anteriores (Ind. & Eng. CHEM
1.951, 43, p. 1.596-1.600 - et J. Appl. Chem. 1.963, p. 544-547)
surge que el etileno en particular, no puede ser esterificado -
por un ácido carboxílico, en condiciones relativamente severas,
más que en presencia de grandes catalizadores ácidos. Estas con-
diciones extremadamente duras favorecen las reacciones secunda-
rias, en particular las reacciones de polimerización, que se pro-
ducen en detrimento del éster buscado.

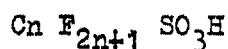
Una finalidad de la presente invención es procurar ca-
talizadores más eficaces para la preparación de ésteres, por reac-
ción del etileno ó delpropileno sobre ácidos carboxílicos.

Las investigaciones que han conducido a la presente
invención, han puesto de manifiesto que se puede obtener ésteres
de etilo ó de isopropilo, con un rendimiento aceptable, óperando
a la vez con cantidades menores de catalizadores, haciendo reac-

cionar en fase líquida, etileno ó propileno con al menos un ácido carboxílico, en presencia de al menos un ácido perfluoroalcanosulfónico como catalizador.

Investigaciones llevadas a cabo han demostrado de un modo de por sí notable que se puede hacer reaccionar de forma -
5 ventajosa etileno y al menos un ácido carboxílico, en fase líquida, en presencia de al menos un ácido perfluoroalcanosulfónico, en cantidad catalítica, para obtener ésteres de etilo con un rendimiento aceptable, en condiciones relativamente suaves, de tal
10 modo que el proceso pueda ser aplicado más fácilmente a escala industrial, y con éxito para diversos ácidos carboxílicos.

Ahora se ha encontrado que los ácidos perfluoroalcanosulfónicos de fórmula:



15 en la que n es un número entero que puede ser nulo y a lo sumo igual a 8, son catalizadores eficaces de la reacción de esterificación del etileno ó del propileno por los ácidos carboxílicos en fase líquida.

20 La invención se refiere igualmente a la utilización, como catalizador de estos ácidos, parcial ó totalmente bajo la forma de sus ésteres de alcilos inferiores, que tienen en particular de 1 a 4 C en el radical alquilo, y más particularmente, parcial ó totalmente, en forma de sus ésteres de etilo ó de isopropilo.

25 Preferentemente se opera con el ácido trifluorometanosulfónico, y/o sus ésteres de alquilo que tienen en particular de 1 a 4 C en el radical alquilo, en virtud en particular de su mayor estabilidad en las condiciones operatorias.

30 El ácido trifluorometanosulfónico y/o su éster de etilo ó de isopropilo conviene en particular para la realización de

de la presente invención.

La elección del ácido carboxílico a realizar, según la presente invención, dependerá evidentemente de la naturaleza del éster de etilo ó de isopropilo buscado.

5 A título de ejemplos de ácidos carboxílicos utilizables dentro del marco de la presente invención, se puede citar: los monoácidos alifáticos que tienen hasta 20 átomos de carbono en la molécula, saturados ó insaturados, que pueden llevar sustituyentes, en particular uno ó varios átomos de halógenos, en particular los ácidos acético, bromacético, cloracético, propiónico, α -bromo- ó α -cloro-propiónico, isobutírico, hexanoico, -
10 acrílico y metacrílico. La invención se refiere igualmente a los monoácidos aromáticos eventualmente sustituidos, en particular por uno ó varios átomos de halógenos, tales como los ácidos benzoico y toliicos, los ácidos acíclicos tales como los ácidos nafténicos, los diácidos alifáticos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono en la molécula, en particular los ácidos succínico y adipico, y los diácidos aromáticos, en particular los ácidos ftalicos.

20 Los monoácidos alifáticos saturados que tienen a los sumo 10 átomos de carbono en la molécula y substituidos por un átomo de bromo ó de cloro en α , ó por varios átomos de bromo y/o de cloro constituyen una clase particularmente interesante a realizar dentro del marco de la presente invención. Preferentemente, se utiliza un ácido elegido en el grupo constituido por
25 ácido monocloracético, ácido dicloracético, ácido monobromacético, ácido dibromacético, ácido α -cloropropiónico, ácido α -bromopropiónico, y el ácido α , α -dicloropropiónico.

30 La cantidad de catalizador a introducir en el medio reaccional puede ser tan pequeña como 0,05 moles por litro de -

mezcla reaccional, y, en general, no es útil sobrepasar un mol por litro de mezcla. Preferentemente, esta cantidad está comprendida entre 0,1 y 0,5 moles por litro de mezcla reaccional.

5 Según el procedimiento de la invención, se obtienen ésteres de etilo ó de isopropilo, por reacción en fase líquida, en un medio esencialmente anhidro, del etileno ó del propileno bajo presión, sobre un ácido carboxílico en presencia de al menos un ácido perfluoroalcano-sulfónico como catalizador.

10 Cuando se hace reaccionar el propileno, según el procedimiento de la invención, es suficiente una presión ligeramente superior a la presión atmosférica, y preferentemente a lo sumo igual a 10 bares, pudiendo variar la temperatura de reacción entre 80 y 120°C.

15 Cuando se hace reaccionar el etileno, según el procedimiento de la invención, una presión comprendida entre 20 y 60 bares conviene en particular, pudiendo variar la temperatura de reacción entre 100 y 200°C, y preferentemente entre 130 y 160°C.

Los ejemplos siguientes ilustran la puesta en práctica del procedimiento según la invención:

20 EJEMPLOS 1 a 4 = PREPARACION DE ESTERES DE ETILO

25 En una bomba de 250 cm³ en Hastelloy C, se carga ácido carboxílico y el catalizador. Se lleva la temperatura elegida en un horno de agitación longitudinal y después se envía etileno bajo presión, siendo la presión de 40 bares. Se detiene la reacción en el tiempo deseado.

Los resultados obtenidos, expresados por el grado de transformación (TT) del ácido en éster de etilo buscado, así como las condiciones particulares se dan en el cuadro siguiente.

30 La selectividad en éster buscado es del orden del 100% A título comparativo, los ensayos a y b están realizados con áci

dos sulfúrico como catalizador.

Nº EJEM PLO.	CATALIZADOR		ACIDO CARBOXILICO		T°C	DURA CION EN HO RAS	TT %
	NATURALEZA	MOL LITRO	NATURA LEZA	MOL			
1	CF ₃ SO ₃ H	0,324	CH ₃ COOH	1,64	150	4	9,3
a	H ₂ SO ₄	0,925	CH ₃ COOH	1,64	150	4	3,5
2	CF ₃ SO ₃ H	0,323	CH ₂ Cl-COOH	1,40	140	3	64,2
b	H ₂ SO ₄	0,963	CH ₂ Cl-COOH	1,40	150	3	56,5
3	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	0,1	CH ₂ Cl-COOH	1,41	150	4	31,1
4	CF ₃ SO ₃ H	0,113	CH ₃ CHCl- COOH	1,18	150	4	20,0

EJEMPLO 5 = PREPARACION DEL ACETATO DE ISOPROPILO

Según el procedimiento general descrito para los ejem
plos anteriores, se carga:

1,66 moles de ácido acético

0,21 moles/litro de ácido trifluorometanosulfónico.

La mezcla es llevada a 100°C. Se envia entonces propi-
leno bajo una presión de 10 bares. Al cabo de 4 horas, se detie
ne la reacción.

El grado de transformación del ácido acético es de -
88,7 %, y la selectividad en acetato de isopropilo es del orden
del 100 %.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse -
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
principio fundamental.

5

10

15

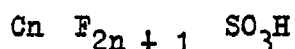
20

25

30

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de preparación de ésteres etílicos ó isopropílicos de ácidos carboxílicos, por reacción en fase líquida, de etileno ó del propileno, bajo presión, sobre un ácido carboxílico, caracterizado porque se opera en presencia de una cantidad eficaz de al menos un ácido de fórmula:



en la que n es un entero que puede ser nulo, y que es a lo sumo igual a 8, como catalizador.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando se emplea propileno, se opera a una presión a lo sumo igual a 10 bares y a una temperatura comprendida entre 80 y 120°C.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando se emplea etileno se opera a una presión comprendida entre 20 y 60 bares y a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C.

20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido carboxílico empleado es ácido acético.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera en presencia de ácido trifluorometanosulfónico como catalizador.

25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador está parcial ó totalmente en forma de un éster de alquilo que tiene de 1 a 4 C en el radical alquilo.

30 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador está total ó parcialmente en forma de éster de etilo ó de isopropilo.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de catalizador está comprendida entre 0,1 y 0,5 moles por litro de mezcla reaccional.

5 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido carboxílico empleado se elige en el grupo constituido por ácido monocloracético, ácido monobromacético, ácido α -cloropropiónico y ácido α -bromopropiónico.

10 10.- Procedimiento de preparación de ésteres etílicos ó isopropílicos de ácidos carboxílicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria,

Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 16 ENE. 1979

~~RHONE-POULENC INDUSTRIES.~~

~~J. M. GOMEZ ACEBS Y PARRIBU~~

v. p. Firmado: J. Suarez Diaz

20

25

30